

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 10 月 13 日 (13.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/096089 A1

(51) 国際特許分類: G02F 1/361,
C01B 31/02, C08K 3/04, C08L 79/08

〒3058562 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 4 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/006054

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) 国際出願日: 2005 年 3 月 30 日 (30.03.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-109907 2004 年 4 月 2 日 (02.04.2004) JP

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関 1 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 榊原 陽一 (SAKAKIBARA, Youichi) [JP/JP]; 〒3058565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 徳本 圓 (TOKUMOTO, Madoka) [JP/JP]; 〒3058568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第 2 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 片浦弘道 (KATAURA, Hiromichi) [JP/JP];

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SATURABLE ABSORBER OF POLYIMIDE CONTAINING DISPERSED CARBON NANOTUBES

(54) 発明の名称: カーボンナノチューブ分散ポリイミド可飽和吸収体

(57) Abstract: A saturable absorber of a polyimide containing dispersed carbon nanotubes which has excellent optical quality and which is obtained by mixing a carbon nanotube dispersion comprising carbon nanotubes, a polar organic amide solvent, and a non-ionic surfactant and/or polyvinylpyrrolidone (PVP) with an organic solvent solution of a solvent-soluble polyimide. Also provided is a process for producing the absorber which comprises dispersing single-layer carbon nanotubes into a solution prepared by mixing a polar organic amide solvent and a nonionic surfactant with vigorous agitation, mixing the resultant dispersion with an organic solvent with which a polyimide has been mixed, and then removing the solvents.

(57) 要約: カーボンナノチューブ、アミド系極性有機溶媒並びに非イオン性界面活性剤及び／又はポリビニルピロリドン (PVP) からなるカーボンナノチューブ分散溶液を溶剤に可溶なポリイミドの有機溶媒混合溶液に混合することによって得られる光学的品質に優れるカーボンナノチューブ分散ポリイミド可飽和吸収体。また、この製造方法として、アミド系極性有機溶媒及び非イオン性界面活性剤混合溶液に、強撹拌処理を行いながら単層カーボンナノチューブを混合分散し、得られた分散溶液をポリイミド混合有機溶媒に混合した後、溶媒を除去すること。



WO 2005/096089 A1

明 細 書

カーボンナノチューブ分散ポリイミド可飽和吸収体

技術分野

- [0001] 本発明は、単層カーボンナノチューブが均一に分散したポリイミドを利用した近赤外波長域の可飽和吸収体及びその製造方法に関する。

背景技術

- [0002] 3次の非線形光学効果の一種である可飽和吸収効果は、物質の光実励起を伴う大きな非線形光学効果であり、物質の屈折率の実部・虚部のいずれもが光の強度によって大きく変化する効果である。この効果は、例えば、光信号を電気信号に変換することなく光信号のままスイッチングできる全光スイッチに利用することができる。また、モード同期パルスレーザーにおける受動的モードロッカーや、Qスイッチパルスレーザーにおける受動的Qスイッチとしても利用できる。この他にも、屈折率や反射率・透過率などの光学的性質を入射光の強度に応じて非線形に変化させることを利用した多様な非線形光学素子や装置に利用することができる。可飽和吸収効果を利用した素子は受動的素子として機能するので、電気変調や磁気変調などを用いた能動的素子を用いる場合に比べて、装置をコンパクトで安定で安価なものにできる利点を有する。とくに、近赤外領域はいくつかの重要な固体レーザーの発振波長領域であり、また光通信で用いられる波長領域でもあるので、光応用の観点からも、優れた可飽和吸収材料の開発が望まれている波長領域である。
- [0003] このような近赤外領域で可飽和吸収効果を有する材料として、カーボンナノチューブが注目されている。カーボンナノチューブは、炭素原子によりなる六角網目状のシート状の構造がチューブの軸に平行になって管を形成したものであり、そのユニークな機械的、電氣的、熱的、及び光学的特性が注目されている。カーボンナノチューブには六角網目のチューブの数によって、多層のもの(MWNT)と単層のもの(SWNT)があるが、半導体的性質を示すSWNTが強い光学吸収を近赤外領域(0.7~2 μ m)で持つことが知られており、光通信波長領域で動作する光学素子へのSWNTの応用について検討されている。例えば、ガラス基板上に溶液分散したSWNTをスプ

レーして薄膜化したものを可飽和吸収体として利用することが提案されている(下記特許文献1参照)。しかしながら、ガラス基板上へのSWNT溶液のスプレー塗布の場合、塗布厚にむらが生じ、また、カーボンナノチューブが不均一に凝集して付着するので、SWNTをガラス基板上に光散乱が少なく光学的に均一に薄膜化することが困難であった。このために場所によって光学的品質にバラツキが大きく、再現性のあるデバイスを作製することができなかった。また、ガラス基板上への付着が弱く、安定したデバイスを作製するのが困難であった。

- [0004] また、ポリイミドとカーボンナノチューブからなる非線形光学材料も提案されているが、実際には、SWNTをポリイミドに均一に混合分散することは困難であり、実用上満足のいく材料が形成できていないのが現状である。例えば、下記の特許文献2では、SWNTを超音波をかけながら γ -ブチロラクトン溶媒に溶解させ、ポリイミドも同じ γ -ブチロラクトン溶媒に溶解させ、両者を混合することによって、SWNTとポリイミドの混合をおこなっているが、実際には、SWNTは γ -ブチロラクトンに溶解することは困難であり、仮に混合できたとしても、均一に分散することはできない。したがって、SWNTをポリイミドに均一に分散することにより、光散乱が少なく光学的に均一なポリイミド材料を製造することはできなかった。

特許文献1: 日本国特許公開2003-121892号公報

特許文献2: 米国特許公開公報 2002/0176650

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明の目的は、近赤外波長領域で動作可能なカーボンナノチューブを利用した可飽和吸収体として、光学的に均一な品質を有し、かつ、光透過性および耐熱性に優れた材料およびその製造方法を提供することにある。そのために、透明性及び耐熱性を有する材料にカーボンナノチューブを均一に分散することができれば、デバイス作製の再現性に優れ、均一な光透過性および耐熱性を有する可飽和吸収体を得ることができるはずである。この点で、ポリイミドは各種機能材料として広く使用されており、透明性及び耐熱性に優れ、かつガラス等の基板上に薄膜形成・加工したり、自立したフィルムにしたり、光導波路加工したりすることが可能なので、これにカーボン

ナノチューブを分散することができれば、優れた可飽和吸収材料を提供することができる。

[0006] 一般に、カーボンナノチューブを材料に分散させようとする、カーボンナノチューブどうしの強い相互の凝集力(ファンデルワールスの力)によって、カーボンナノチューブが束状及び縄状になってしまい均一に分散させることは極めて困難である。カーボンナノチューブのこのような特性のために、ポリイミドに対してカーボンナノチューブを混合・分散することは困難であった。特に、カーボンナノチューブが均一に分散した光学的品質にすぐれたポリイミド材料を形成することは極めて困難であった。

[0007] そこで、本発明においては、いかにポリイミドにカーボンナノチューブを均一に分散させることができるかが課題となる。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、ポリイミドの透明性及び耐熱性に着目し、ポリイミドにカーボンナノチューブを均一に分散させることによって、工学的に均質で、透明性及び耐熱性に優れ、かつデバイス製造の再現性に優れた可飽和吸収体を提供する。

[0009] 特に、ポリイミドにカーボンナノチューブを均一に分散させるために、非イオン性界面活性剤及び／又はポリビニルピロリドン(PVP)をアミド系極性有機溶媒、特に、NMP(Nメチルピロリドン)及び／又はジメチルアセトアミド(DMAC)に溶解させることによって、溶剤に可溶なポリイミドにカーボンナノチューブを均一に分散することによって、上記課題を解決するものである。

[0010] 本発明の具体的な構成は次のとおりである。

(1)カーボンナノチューブ、アミド系極性有機溶媒並びに非イオン性界面活性剤及び／又はポリビニルピロリドン(PVP)からなるカーボンナノチューブ分散溶液を溶剤に可溶なポリイミドの有機溶媒混合溶液に混合することによって得られる光学的品質に優れるカーボンナノチューブ分散可飽和吸収体。

(2)カーボンナノチューブが単層カーボンナノチューブ(SWNT)である上記(1)に記載のカーボンナノチューブ分散可飽和吸収体。

(3)アミド系極性有機溶媒がN-メチルピロリドン(NMP)及び／又はジメチルアセトアミドである上記(1)又は(2)に記載の可飽和吸収体。

- (4) 非イオン性界面活性剤がポリオキシエチレン系界面活性剤である上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の可飽和吸収体。
- (5) カーボンナノチューブ分散液中の非イオン性界面活性剤の配合量が0.005～5重量%である上記(1)ないし(4)のいずれかに記載の可飽和吸収体。
- (6) カーボンナノチューブ分散溶液中のポリビニルピロリドン(PVP)の配合量が0.1～10重量%である上記(1)ないし(5)のいずれかに記載の可飽和吸収体。
- (7) アミド系極性有機溶媒及び非イオン性界面活性剤混合溶液に、強撹拌処理を行いながら単層カーボンナノチューブを混合分散し、得られた分散溶液をポリイミド混合有機溶媒に混合した後、溶媒を除去することを特徴とする可飽和吸収体の製造方法。
- (8) アミド系極性有機溶媒及び非イオン性界面活性剤混合溶液に、強撹拌処理を行いながら単層カーボンナノチューブを混合分散し、さらにポリビニルピロリドン(PVP)を混合し、得られた分散溶液をポリイミド混合有機溶媒に混合した後、溶媒を除去することを特徴とする可飽和吸収体の製造方法。
- (9) 得られた単層カーボンナノチューブ分散溶液を保留粒子径0.1～3.0 μm のフィルター処理することによって、微細な単層カーボンナノチューブのみを含む溶液とすることを特徴とする(7)又は(8)に記載の可飽和吸収体の製造方法。

[0011] 本発明で用いられるカーボンナノチューブは、単層又は多層のカーボンナノチューブでどちらでもよいが、単層カーボンナノチューブ(SWNT)が好ましい。カーボンナノチューブ、特に、SWNTは高い可飽和吸収機能を有することが知られている。カーボンナノチューブの製造方法としては、特に制限されるものではなく、触媒を用いる熱分解法(気相成長法と類似の方法)、アーク放電法、およびレーザー蒸発法、HiPco法(High-Pressure carbon monoxide process)等、従来公知のいずれの製造方法を採用しても構わない。

[0012] 以下に、レーザー蒸発法により、本発明に好適なSWNTを作成する手法について例示する。原料として、グラファイトパウダーと、ニッケルおよびコバルト微粉末混合ロッドを用意した。この混合ロッドを665hPa(500Torr)のアルゴン雰囲気下、電気炉により1,250℃に加熱し、そこに350mJ/PulseのNd:YAGレーザーの第二高調

波パルスを照射し、炭素と金属微粒子を蒸発させることにより、SWNTを作製した。

[0013] 以上の作製方法は、あくまで典型例であり、金属の種類、ガスの種類、電気炉の温度、レーザーの波長等を変更しても差し支えない。また、レーザー蒸発法以外の作製法、例えば、CVD法やアーク放電法、一酸化炭素の熱分解法、微細な空孔中に有機分子を挿入して熱分解するテンプレート法、フラーレン・金属共蒸着法等、他の手法によって作製されたSWNTを使用しても差し支えない。

[0014] ポリイミドは、1963年デュポン社によって開発された樹脂であり、耐熱性に優れ、透明性を有し、機械的特性にも優れた樹脂であり、各種電子材料等に機能性樹脂として多用されている。本発明では、カーボンナノチューブを均一に分散させるため、溶剤に可溶なポリイミドが使用される。

[0015] 一般に、ポリイミドは溶剤に難溶であり、通常のポリイミドでは、カーボンナノチューブを均一に分散することは困難である。したがって、本発明では、酸ジ無水物と芳香族ジアミンの組み合わせ方法、分子量及び分子量分布によって溶剤に対する溶解性を調整することによって、あらかじめ溶剤に可溶なポリイミドを準備することが重要である。一般に、2成分系のポリイミドは溶剤に可溶なものが多く、更に3成分系にすると溶解度が増す。このような溶剤に可溶なポリイミドとしては、芳香族ポリイミドが好ましい。特に、好ましくは、ブロック共重合芳香族ポリイミドが用いられる。

[0016] 本発明では、このような溶剤に可溶なポリイミドにカーボンナノチューブを均一に分散させるために、SWNTを、NMP(N-メチルピロリドン)溶媒並びに非イオン系界面活性剤混合溶媒及び／又はポリビニルピロリドン(PVP)混合溶媒に入れて混合し、超音波で処理して、SWNT分散溶媒を作製する。次に、これらのSWNT分散溶液を超遠心分離機で分離又はガラス繊維濾紙やメンブレンフィルターでろ過して、微細なSWNTのみが分散した溶媒とする。ろ過は、SWNT分散液の段階で行ってもよいし、分散液をポリイミド混合有機溶媒と混合した後に行うこともできる。

[0017] 本発明で用いられるアミド系極性有機溶媒としては、具体的には、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジェチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド(DMAC)、N-メチルピロリドン(NMP)などのいずれも用いることができるが、特に好ましくは、N-メチルピロリドン(NMP)及び／又はジメチルアセトアミド(DMAC)を用いることができる。これ

らは、多くの有機物(低級炭化水素を除く)、無機物、極性ガス、天然および高分子樹脂を溶かすことができる。本発明で使用される溶剤に可溶なポリイミドは、これらのアミド系極性有機溶媒に溶解することができる。したがって、カーボンナノチューブをこれらの溶媒に均一に分散することができれば、その分散液に溶剤に可溶なポリイミドを溶かすことによってカーボンナノチューブが均一に分散した溶剤に可溶なポリイミドを得ることができる。

[0018] 本発明で用いられる非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレン系、多価アルコールと脂肪酸エステル系、この両者を併せ持つ系のいずれであってもよいが、特に好ましくは、ポリオキシエチレン系のものが用いられる。ポリオキシエチレン系界面活性剤の例としては、脂肪酸のポリオキシエチレン・エーテル、高級アルコールのポリオキシエチレン・エーテル、アルキル・フェノール・ポリオキシエチレン・エーテル、ソルビタン・エステルのポリオキシエチレン・エーテル、ヒマシ油のポリオキシエチレン・エーテル、ポリオキシ・プロピレンのポリオキシエチレン・エーテル、脂肪酸のアルキロールアמידなどがある。多価アルコールと脂肪酸エステル系界面活性剤の例としては、モノグリセライト型界面活性剤、ソルビトール型界面活性剤、ソルタビン型界面活性剤、シュガーエステル型界面活性剤などがある。

[0019] これら非イオン性界面活性剤の添加量は、SWNTの配合量、配合するアミド系極性有機溶媒の種類によって適宜定めることができるが、一般には、0.005～10%であれば、SWNTの十分な分散効果を得ることができる。0.005%以下であると、SWNTに対する界面活性剤の量が不足するために、一部のナノチューブは凝集して沈殿物が生じてしまう。また、10%以上であると、界面活性剤分子の溶媒中での分子回転が困難になるために、疎水性のナノチューブ表面に十分な量の界面活性剤の疎水部が吸着することが出来なくなり、微細なナノチューブの分散には不都合である。また、SWNTの配合量を0.005～0.05%にした場合、非イオン性界面活性剤の配合量は、0.01～5%がよい。

[0020] また、SWNTの配合量は、使用目的によっても異なるが、分散性が得られる限り特に限定されるものではない。SWNTを用いて、NMP及びポリオキシエチレン系の界面活性剤の混合溶液に分散した場合、最大0.05%まで分散することができる。

- [0021] 本発明でいう強力攪拌とは、超音波処理、超振動処理などによって行う攪拌をいう。好ましくは、超音波処理が用いられる。本発明で使用される超音波は、20kHz, 150W及び28kHz, 140Wを用い、約1時間処理することによって良好な分散効果を得ることができたが、本発明の超音波の条件はこれに限定されるものではない。配合されるカーボンナノチューブの量、アミド系極性有機の種類等によって、適宜、定めることが可能である。
- [0022] 本発明で使用されるフィルターは、ガラス繊維フィルター、メンブランフィルターなどが用いられる。その際、保留粒子径は、目的に応じて適宜定めることができる。保留粒子径とは、JIS 3801で規定された硫酸バリウムなどを自然ろ過したときの漏洩粒子径により求めたものであるが、実質的には、フィルターの平均孔径に相当する。例えば、光散乱の低減を利用した光学機器に応用する場合、フィルターの保留粒子径は小さいほどよいが、一般には保留粒子径0.1～2.0 μm 、好ましくは0.1～1.0 μm のものをを用いることができる。
- [0023] 本発明で用いられるカーボンナノチューブ分散溶媒には、ポリビニルピロリドン(PVP)を混合してもよい。ポリビニルピロリドンは、カーボンナノチューブの表面に吸着し、カーボンナノチューブを包むいわゆるラッピング効果を有することが知られている。したがって、本発明におけるカーボンナノチューブ分散液に混合することにより、カーボンナノチューブの凝集及び再凝集が防止される効果を有するものと考えられる。
- [0024] カーボンナノチューブ分散溶媒中のポリビニルピロリドンの配合量は、カーボンナノチューブの配合量によって適宜定めることができるが、好ましくは0.1%～10%とするとい。
- [0025] ここで、ポリビニルピロリドンはカーボンナノチューブの表面に吸着し、カーボンナノチューブが凝集及び再凝集するのを防ぐ効果を有する。この分散溶媒をブロック共重合ポリイミドの有機溶媒、例えば、NMP溶液に混合する。得られた混合溶液は、例えば、基板上にスピンコートなどにより塗布した後、溶媒を蒸発させることによって薄膜化することができる。このようにして、本発明のカーボンナノチューブ分散ポリイミドが得られる。
- [0026] 得られたカーボンナノチューブ分散ポリイミド溶液は、溶液が適度な粘度となるよう

にNMP溶媒を真空中で一部蒸発させた後、混合溶液の一部をガラス基板上に垂らして、ドクターブレード法、スピコート法などにより塗布し、NMP溶媒を蒸発させることにより薄膜を形成できる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]ガラス基板上に作製したSWNT分散ポリイミド薄膜(厚さ80 μ m)試料の線形吸収スペクトルであり、横軸に照射光の波長、縦軸に吸光度をプロットしたものである。

[図2]Zスキャン法を説明するための概略構成図である。

[図3]焦点X付近のビーム径のプロファイルであり、横軸に位置Z、縦軸にビーム半径(ビーム中心部に対して光強度が50%になる半径)をプロットしたものである。

[図4]Zスキャン法により、ガラス基板上に作製したSWNT分散ポリイミド薄膜(厚さ80 μ m)試料の可飽和吸収を測定した結果を示すグラフである。横軸に位置Z、縦軸に焦点Xから-1500 μ m離れた位置での透過率を基準とした規格化した透過率をプロットしたものである。入射レーザー光の平均パワーを変化させたときの挙動をまとめている。

符号の説明

- [0028] 1 フェムト秒ファイバーレーザー装置
2 可変光減衰器
3 シングルモード光ファイバー
4 レンズ
5 レンズ
6 試料
7 受光器

発明を実施するための最良の形態

[0029] 以下に、本発明で形成されるカーボンナノチューブ分散ポリイミド薄膜の可飽和吸収機能について、実際にカーボンナノチューブ分散ポリイミド薄膜を作製して、以下のように検証した。これは、本発明の実施例であって、本発明はこのような実施例に

限定されるものではない。

実施例 1

[0030] (カーボンナノチューブ分散液の作製)

SWNT(3mg)を、NMP(N-メチルピロリドン)溶媒(30g)と非イオン性界面活性剤Triton X-100(30mg)の混合溶媒に入れて混合し、超音波(20kHz)で5時間処理した。次に、この分散溶液をガラス繊維濾紙(GC-50、保留粒子径 $0.5\mu\text{m}$)で濾過し、カーボンナノチューブ分散溶媒を得た。

[0031] (カーボンナノチューブ分散ポリイミドの作製)

市販の溶剤に可溶なポリイミド(株式会社ピーアイ技術研究所製Q-AD-XA100KI)をNMP溶媒(30g)に溶解させた。得られたポリイミド混合溶媒と上記で得られたカーボンナノチューブ分散液を混合し、攪拌したところ、黒色に着色した均一な溶液を得た。混合溶液が適度な粘度となるようにNMP溶媒を真空中で一部蒸発させた後、混合溶液の一部をガラス基板上に垂らしてドクターブレード法により展開し、NMP溶媒を蒸発させることにより薄膜を形成した。この薄膜を光学顕微鏡で観察したところ、ナノチューブの凝集体は観察されなかった。また、顕微ラマン測定および可視・近赤外光吸収スペクトル測定を行ったところ、ナノチューブのラマンシグナルおよび光吸収が検出された。このように、SWNTを溶剤可溶ポリイミドに均一に分散できることが確認できた。

[0032] (可飽和吸収機能の検証)

上記で得られたSWNT分散ポリイミドの可飽和吸収効果を確認するために、Zスキヤン法と称される手法で、可飽和吸収機能を測定した。

[0033] 図2に示すように、フェムト秒ファイバーレーザー装置1のファイバー光出力端に可変光減衰器2を設置して、強度可変とした出力光をシングルモード光ファイバー3で伝送し、ファイバー端から空間に拡がりながら出力された光をレンズ4で平行光にし、さらにレンズ5に入射させ、レンズ5と受光器7の間の中間点(焦点X)に集光させる。そして、レーザー光の進行方向に沿って、レンズ4側から受光器7側に向けて、測定対象となる試料6を移動させる。試料6の位置Zについて、焦点Xを0(ゼロ)として、焦点Xからレンズ4側の位置を-(マイナス)で表記し、受光器7側の位置を+(プラス)

で表記すると、試料6に照射される単位面積あたりの光量が $Z=0$ にて最も大きくなり、それよりも＋方向ないし－方向に隔たるほど光量が小さくなっていく。すなわち、試料6の位置 Z を動かすだけで、試料6に照射する光強度の大小による透過率の変化を受光器7により測定することができる。

[0034] 上記で得られたガラス基板上に形成した厚さ $80\text{ }\mu\text{m}$ のSWNT分散ポリイミド薄膜を試料として、焦点X付近での透過率増加から、可飽和吸収機能の検証を行った。フェムト秒ファイバーレーザーは、波長 1560nm 、パルス幅 370fs 、繰り返し 50MHz のものを用い、光ファイバーはシングルモードファイバー、レンズ4, 5は焦点距離 11mm の非球面レンズを用いた。図3に焦点付近でのビーム径プロファイルを示す。

[0035] 図4にZスキャン法の測定結果を示す。図4において、横軸は試料の位置(Z)、縦軸は焦点Xから十分離れた位置での透過光強度を1とした場合の規格化された透過光強度を示す。 $Z=0$ (焦点)付近で吸収減少に基づく透過率増加が見られ、またこの透過率増加は入射光の平均パワーが大きいほど顕著となることから、前記SWNT分散ポリイミド薄膜は、近赤外領域の吸収帯について吸収飽和を起こすことがわかった。

実施例 2

[0036] 実施例1で得られたポリイミドと、実施例1の分散溶媒に平均分子量36万のポリビニルピロリドン(PVP)粉末 200mg を加えて攪拌溶解後濾過(保留粒子径 $0.5\text{ }\mu\text{m}$)して得られたSWNT分散溶媒を混合攪拌した後、ガラス基板上にドクターブレード法によりSWNT分散ポリイミド薄膜を形成した。得られた薄膜を光学顕微鏡で観察したところ、SWNTの凝集体は観察されなかった。

[0037] この薄膜を、実施例1同様Zスキャン法により可飽和吸収特性を測定した。 $Z=0$ (焦点)付近で透過率増加が見られることから、前記SWNT分散ポリイミド薄膜は近赤外領域の吸収帯について吸収飽和を起こすことがわかった。

[0038] (比較例1)

SWNT(1mg)を、 γ -ブチロラクトン 10g に入れて混合し、超音波(20kHz)で1時間処理したところ、カーボンナノチューブが凝集した沈殿物が生じた。したがって、これを用いて、ポリイミドに混合、分散することはできなかった。

[0039] (比較例2)

SWNT(1mg)を、 γ -ブチロラクトン10gとポリオキシエチレン系界面活性剤であるTriton(商標)X-100(10mg)の混合溶液に入れて混合し、超音波(20kHz)で1時間処理したところ、黒濁液となった。次に、この黒濁液を2つに分離し、ガラス繊維濾紙(GA-100、保留粒子径 $1.0\mu\text{m}$)及びガラス繊維濾紙(GC-50、保留粒子径 $0.5\mu\text{m}$)で濾過し、濾過液を調べたところ、共に透明であり、SWNTが濾過せず残留してしまったことが分かった。したがって、この方法では、SWNTをポリイミドに均一に混合、分散することはできなかった。

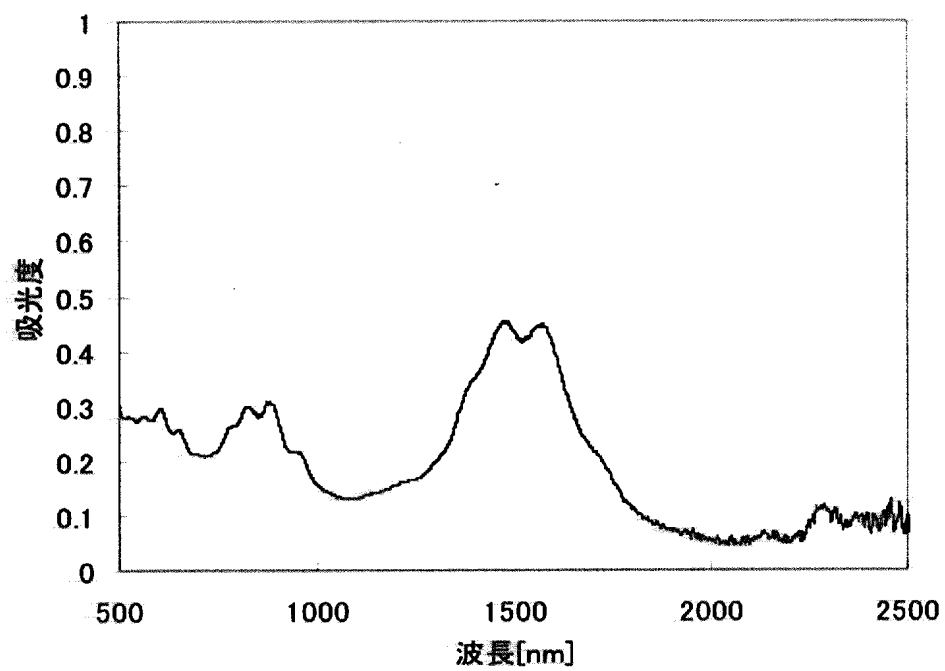
産業上の利用可能性

[0040] 本発明で得られるSWNT分散ポリイミドは、SWNTがポリイミドに均一に分散しているため光散乱性が低下しており、また、赤外領域での可飽和吸収材料として非常に有益である。したがって、このような可飽和吸収特性を利用することによって、光スイッチ、受動モードロッカー、受動Qスイッチ、可飽和吸収ミラー、波形整形器、信号光の雑音低減装置などへの応用が可能である。

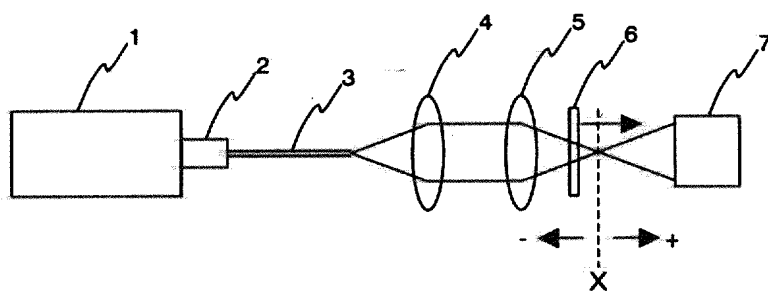
請求の範囲

- [1] カーボンナノチューブ、アミド系極性有機溶媒並びに非イオン性界面活性剤及び／又はポリビニルピロリドン(PVP)からなるカーボンナノチューブ分散溶液を溶剤に可溶なポリイミドの有機溶媒混合溶液に混合することによって得られる光学的品質に優れるカーボンナノチューブ分散ポリイミド可飽和吸収体。
- [2] カーボンナノチューブが単層カーボンナノチューブである請求項1に記載の可飽和吸収体。
- [3] アミド系極性有機溶媒がN-メチルピロリドン(NMP)及び／又はジメチルアセトアミドであることを特徴とする請求項1又は2に記載の可飽和吸収体。
- [4] 非イオン性界面活性剤がポリオキシエチレン系界面活性剤であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の可飽和吸収体。
- [5] カーボンナノチューブ分散液中の非イオン性界面活性剤の配合量が0.005～5重量%であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の可飽和吸収体。
- [6] カーボンナノチューブ分散溶液中のポリビニルピロリドン(PVP)の配合量が0.1～10重量%であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の可飽和吸収体。
- [7] アミド系極性有機溶媒及び非イオン性界面活性剤混合溶液に、強攪拌処理を行いながら単層カーボンナノチューブを混合分散し、得られた分散溶液をポリイミド混合有機溶媒に混合した後、溶媒を除去することを特徴とする可飽和吸収体の製造方法。
- [8] アミド系極性有機溶媒及び非イオン性界面活性剤混合溶液に、強攪拌処理を行いながら単層カーボンナノチューブを混合分散し、さらにポリビニルピロリドン(PVP)を混合し、得られた分散溶液をポリイミド混合有機溶媒に混合した後、溶媒を除去することを特徴とする可飽和吸収体の製造方法。
- [9] 得られた単層カーボンナノチューブ分散溶液を保留粒子径0.1～3.0 μm のフィルター処理することによって微細な単層カーボンナノチューブのみを含む溶液とすることを特徴とする請求項7又は8に記載の可飽和吸収体の製造方法。

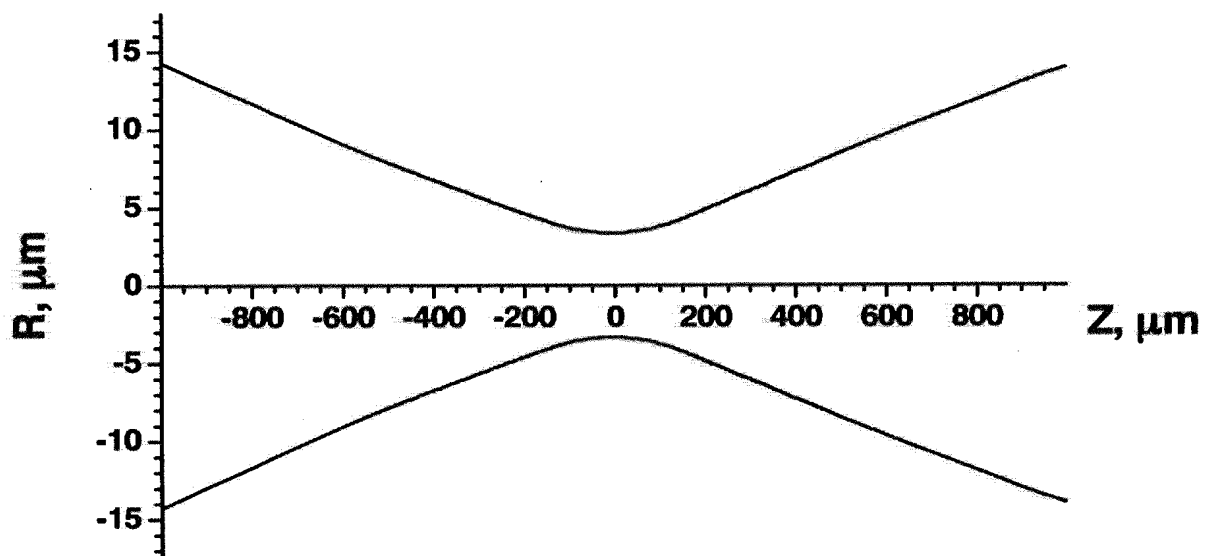
[図1]



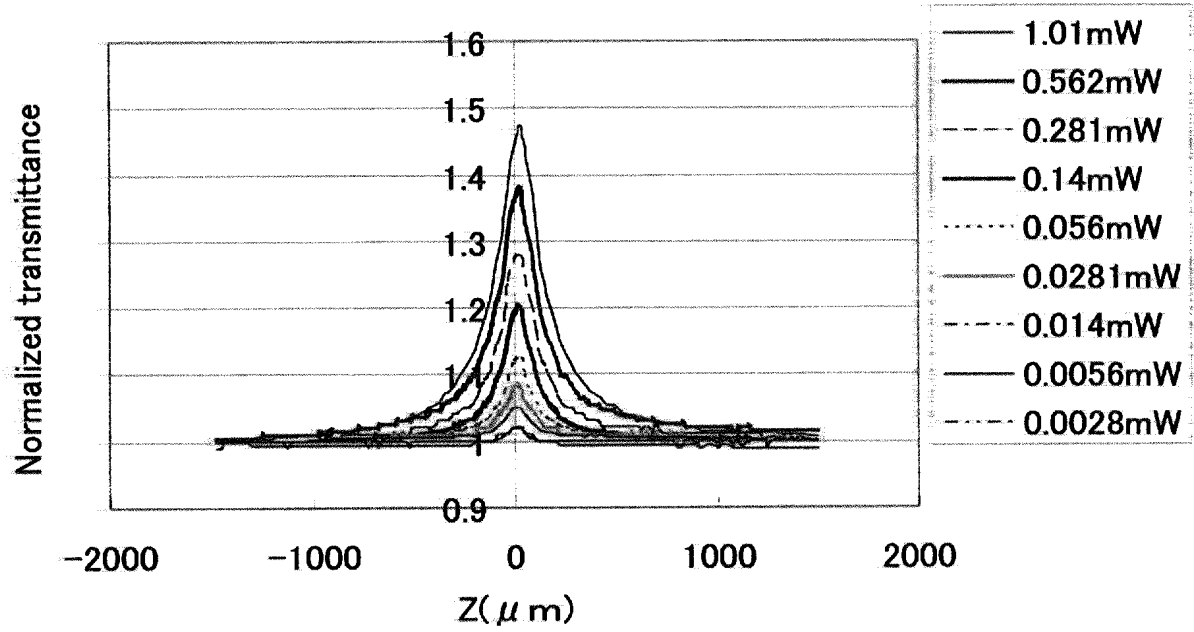
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006054

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ G02F1/361, C01B31/02, C08K3/04, C08L79/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ G02F1/361, C01B31/02, C08K3/04, C08L79/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

INSPEC(DIALOG), Science Direct, JSTPlus(JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2002/179950 A1 (PATNER AND PRESTIA), 28 November, 2002 (28.11.02), (Family: none)	1-9
A	WO 02/076724 A1 (EIKOS, INC.), 03 October, 2002 (03.10.02), Page 23, line 14 to page 24, line 4 & US 2003/122111 A1 & EP 1392500 A & JP 2004-526838 A & CA 2442310 A	1-9
A	JP 2004-78094 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 11 March, 2004 (11.03.04), & US 2004/51933 A1	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

08 July, 2005 (08.07.05)

Date of mailing of the international search report

26 July, 2005 (26.07.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006054

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Gong, X. et al., Surfactant-Assisited Processing of Carbon Nanotube Polymer Composites, Chem.Mater., Vol.12, No.4, (2000), pages 1049 to 1052	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl.⁷ G02F1/361, C01B31/02, C08K3/04, C08L79/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ G02F1/361, C01B31/02, C08K3/04, C08L79/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

INSPEC(DIALOG), Science Direct, JSTPlus(JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 2002/179950 A1 (RATNER AND PRESTIA) 2002.11.28 (ファミリーなし)	1-9
A	WO 02/076724 A1 (EIKOS, INC.) 2002.10.03, 第23頁第14行-第24頁第4行 & US 2003/122111 A1 & EP 1392500 A & JP 2004-526838 A & CA 2442310 A	1-9
A	JP 2004-78094 A (富士ゼロックス株式会社) 2004.03.11 & US 2004/51933 A1	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.07.2005

国際調査報告の発送日

26.7.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 宙子

電話番号 03-3581-1101 内線 3294

2X

9316

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	Gong, X. et al. Surfactant-Assisited Processing of Carbon Nanotube Polymer Composites , Chem. Mater., Vol.12, No.4, (2000) p. 1049-1052	1-9